

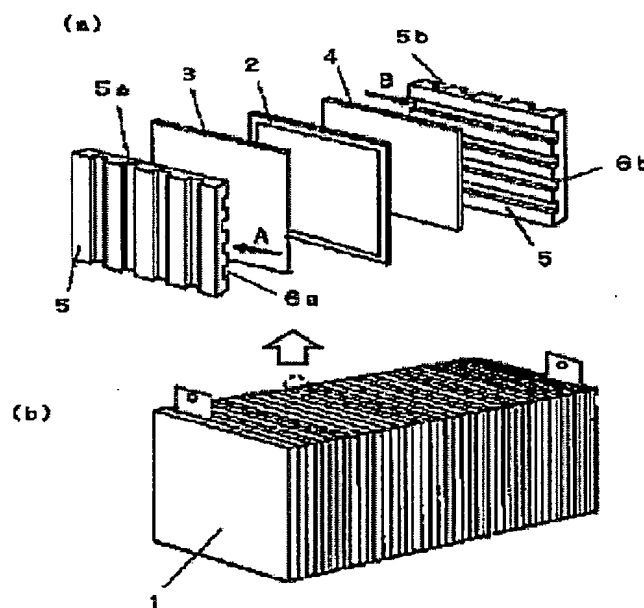
AUSTENITIC STAINLESS STEEL FOR CURRENT-CARRYING ELECTRIC PARTS, AND FUEL CELL

Patent number: JP2000309854
 Publication date: 2000-11-07
 Inventor: TARUYA YOSHIO; SEKI AKIRA; DOI NORIFUMI
 Applicant: SUMITOMO METAL IND LTD
 Classification:
 - International: C22C38/00; C22C38/44; C22C38/58; H01M8/02; H01M8/10
 - european:
 Application number: JP19990115461 19990422
 Priority number(s):

Abstract of JP2000309854

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an austenitic stainless steel for current-carrying electric parts, minimal in contact electric resistance, and to provide a separator composed of the stainless steel, and a solid-electrolyte-type fuel cell having the separator.

SOLUTION: The austenitic stainless steel has a composition containing, by weight, 0.015-0.2% C, 0.01-1.5% Si, 0.01-2.5% Mn, 17-30% Cr, 7-50% Ni, 0-3% Cu, 0-0.3% N, 0-7% Mo, and 0-0.2% Al and satisfying $Cr+3Mo=17$ to 50%, and further, the content of C precipitating as a Cr carbide and the total content of C in the steel satisfy inequality (content (wt.%) of C precipitating as Cr carbide) $\times 100 / (\text{total C content (wt.%) in the steel} - 0.012\%) \geq 85$. A fuel cell 1 is provided with a separator 5 composed of the stainless steel.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-309854

(P2000-309854A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 H 5 H 0 2 6
38/44		38/44	
38/58		38/58	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B
8/10		8/10	
審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願平11-115461

(22)出願日 平成11年4月22日(1999.4.22)

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 樽谷 芳男

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72)発明者 関 彰

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74)代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

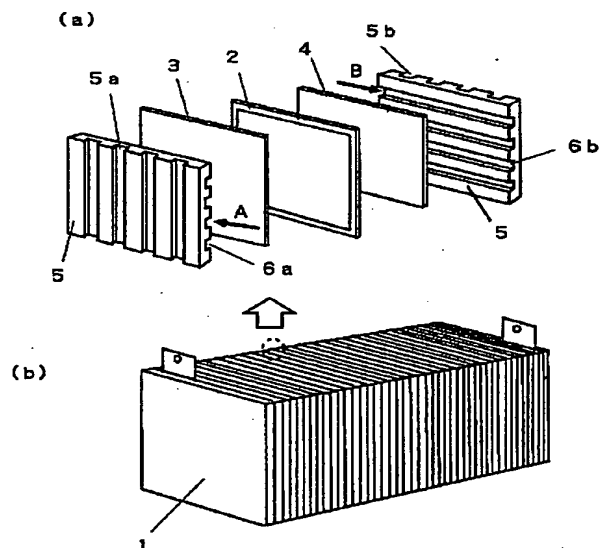
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 通電電気部品用オーステナイト系ステンレス鋼および燃料電池

(57)【要約】

【課題】接触電気抵抗の小さい通電電気部品用オーステナイト系ステンレス鋼、そのステンレス鋼からなるセパレータおよびそのセパレータを備えた固体電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】重量%で、C:0.015~0.2%、Si:0.01~1.5%、Mn:0.01~2.5%、Cr:17~30%、Ni:7~50%、Cu:0~3%、N:0~0.3%、Mo:0~7%、Al:0~0.2%を含有し、かつCr+3Moが17~50%であって、Cr系炭化物として析出しているC量および鋼中の全C量が、下記式を満足しているオーステナイト系ステンレス鋼、このステンレス鋼からなるセパレータを備えた燃料電池。(Cr系炭化物として析出しているC重量%)×100/(鋼中全C重量%-0.012%)≥85



【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C: 0.015~0.2%、Si: 0.01~1.5%、Mn: 0.01~2.5%、P: 0.035%以下、S: 0.01%以下、Cr: 17~30%、Ni: 7~50%、Cu: 0~3%、N: 0.3%以下、Mo: 0~7%、Al: 0~0.2%を含有し、かつCr+3Moが17~50%であって、残部Feおよび不可避不純物からなり、Cr系炭化物として析出しているC量および鋼中の全C量が、下記式を満足していることを特徴とする接触電気抵抗の小さい通電電気部品用オーステナイト系ステンレス鋼。 $(Cr系炭化物として析出しているC重量\%)\times 100/(鋼中全C重量\%-0.012\%)\geq 85$

【請求項2】固体高分子電解質膜を中央にして燃料電極膜と酸化剤電極膜を重ね合わせた単位電池を複数個、単位電池間にセパレータを介在させて積層した積層体に、燃料ガスと酸化剤ガスを供給して直流電力を発生させる固体高分子型燃料電池において、セパレータが請求項1記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、通電電気部品として用いられる接触電気抵抗の小さいオーステナイト系ステンレス鋼、自動車搭載用や家庭用等の小型分散型電源として用いられる前記ステンレス鋼からなるセパレータ（バイポーラプレートと呼ばれることもある）を備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】オーステナイト系ステンレス鋼は、その表面に不動態皮膜が形成されているため耐食性に優れている。しかし、表面の不動態皮膜は電気抵抗が大きいため、小さい接触電気抵抗が要求される通電して使用される電気部品には適していない。不動態皮膜の厚さが厚くなれば耐食性はより優れたものとなるが、電気抵抗はより大きくなる傾向にある。

【0003】オーステナイト系ステンレス鋼の接触電気抵抗を小さくすることができれば、オーステナイト系ステンレス鋼を耐食性が要求される通電電気部品として使用することが可能となる。優れた耐食性と小さい接触電気抵抗が要求される通電電気部品の一つに固体高分子型燃料電池のセパレータがある。

【0004】燃料電池は、水素および酸素を利用して直流電力を発電する電池であり、固体電解質型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、リン酸型燃料電池および固体高分子型燃料電池などがある。燃料電池の名称は、電池の根幹をなす『電解質』部分の構成材料に由来している。

【0005】現在、商用段階に達している燃料電池には、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池がある。燃料電池のおおよその運転温度は、固体電解質型燃料電池

で1000℃、熔融炭酸塩型燃料電池で650℃、リン酸型燃料電池で200℃および固体高分子型燃料電池で80℃である。

【0006】固体高分子型燃料電池は、運転温度が80℃前後と低く起動・停止が容易であり、エネルギー効率も40%程度が期待できることから、小事業所、電話局などの非常用分散電源、都市ガスを燃料とする家庭用小型分散電源、水素ガス、メタノールあるいはガソリンを燃料とする低公害電気自動車搭載用電源として、世界的に実用化が期待されている。

【0007】上記の各種の燃料電池は、『燃料電池』と言う共通の呼称で呼ばれているものの、それぞれの電池構成材料を考える場合には、全く別物として捉えることが必要である。使用される電解質による構成材料の腐食の有無、380℃付近から顕在化し始める高温酸化の有無、電解質の昇華と再析出、凝結の有無等により求められる性能、特に耐食性能が、それぞれの燃料電池で全く異なるためである。実際、使用されている材料も様々であり、黒鉛系素材から、Niクラッド材、高合金、ステンレス鋼と多様である。

【0008】商用化されているリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池に使用されている材料を、固体高分子型燃料電池の構成材料に適用することは全く考えることができない。

【0009】図1は、固体高分子型燃料電池の構造を示す図で、図1(a)は、燃料電池セル（単セル）の分解図、図1(b)は燃料電池全体の斜視図である。同図に示すように、燃料電池1は単セルの集合体である。単セルは、図1(a)に示すように固体高分子電解質膜2の1面に燃料電極膜（アノード）3を、他面には酸化剤電極膜（カソード）4が積層されており、その両面にセパレータ5a、5bが重ねられた構造になっている。

【0010】代表的な固体高分子電解質膜2としては、水素イオン（プロトン）交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜がある。

【0011】燃料電極膜3および酸化剤電極膜4には、粒子状の白金触媒と黒鉛粉、必要に応じて水素イオン（プロトン）交換基を有するフッ素樹脂からなる触媒層が設けられており、燃料ガスまたは酸化性ガスと接触するようにになっている。

【0012】セパレータ5aに設けられている流路6aから燃料ガス（水素または水素含有ガス）Aが流されて燃料電極膜3に水素が供給される。また、セパレータ5bに設けられている流路6bからは空気のような酸化性ガスBが流され、酸素が供給される。これらガスの供給により電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

【0013】固体高分子型燃料電池セパレータに求められる機能は、（1）燃料極側で、燃料ガスを面内均一に供給する“流路”としての機能、（2）カソード側で生成した水を、燃料電池より反応後の空気、酸素といった

キャリアガスとともに効率的に系外に排出させる“流路”としての機能、(3)長時間にわたって電極として低電気抵抗、良電導性を維持する単セル間の電氣的“コネクタ”としての機能、および(4)隣り合うセルで一方のセルのアノード室と隣接するセルのカソード室との“隔壁”としての機能などである。

【0014】これまで、セパレータ材料としてカーボン板材の適用が鋭意検討されてきているが、カーボン板材には“割れやすい”という問題があり、さらに表面を平坦にするための機械加工コストおよびガス流路形成のための機械加工コストが非常に高くなる問題がある。それぞれが宿命的な問題であり、燃料電池の商用化そのものを難しくさせかねない状況がある。

【0015】カーボンの中でも、熱膨張性黒鉛加工品は格段に安価であることから、固体高分子型燃料電池セパレータ用素材として最も注目されている。しかしながら、ガス透過性を低減して前記隔壁としての機能を付与するためには、“複数回”に及ぶ樹脂含浸と焼成を実施しなければならない。また、平坦度確保および溝形成のための機械加工コスト等今後も解決すべき課題が多く、実用化に至っていない。

【0016】こうした黒鉛系素材の適用の検討に対峙する動きとして、コスト削減を目的に、セパレータにステンレス鋼を適用する試みが開始されている。

【0017】特開平10-228914号公報には、金属製部材からなり、単位電池の電極との接触面に直接金めっきを施した燃料電池用セパレータが開示されている。金属製部材として、ステンレス鋼、アルミニウムおよびNi-鉄合金が挙げられており、ステンレス鋼としては、SUS304が用いられている。この発明では、セパレータは金めっきが施されているので、セパレータと電極との接触抵抗が低下し、セパレータから電極への電子の導通が良好となるため、燃料電池の出力電圧が大きくなるとされている。

【0018】特開平8-180883号公報には、表面に形成される不動態膜が大気により容易に生成される金属材料からなるセパレータが用いられている固体高分子電解質型燃料電池が開示されている。金属材料としてステンレス鋼とチタン合金が挙げられている。この発明では、セパレータに用いられる金属の表面には、必ず不動態膜が存在しており、金属の表面が化学的に侵され難くなって燃料電池セルで生成された水がイオン化される度合いが低減され、燃料電池セルの電気化学反応度の低下が抑制されるとされている。また、セパレータの電極膜等に接触する部分の不動態膜を除去し、貴金属層を形成することにより、電気接触抵抗値が小さくなるとされている。

【0019】しかしながら、上記の公開公報に開示されている表面に不動態膜を備えたステンレス鋼のような金属材料をそのままセパレータに用いても、耐食性が十分

でなく金属の溶出が起り、溶出金属イオンにより担持触媒性能が劣化(以下、担持触媒の被毒と記す)する。また、溶出後に生成するCr-OH、Fe-OHのような腐食生成物により、セパレータの接触抵抗が増加するという問題があるので、金属材料からなるセパレータには、コストを度外視した金めっき等の貴金属めっきが施されているのが現状である。

【0020】これまでの金属材料のセパレータへの適用は、適用したという実績があるにすぎず、実用化にはほど遠い状況にある。

【0021】セパレータとして、高価な表面処理を施さない“無垢”で適用でき、電池環境での接触電気抵抗が小さいと共に、耐食性に優れたステンレス鋼の開発が極めて強く望まれており、ステンレス鋼製セパレータの実用化が固体高分子型燃料電池の商用化、適用拡大の成否を握っていると言っても過言ではない。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、接触電気抵抗が小さく、耐食性に優れた、特に固体高分子型燃料電池のセパレータ環境で、高価な表面処理を施すことなく、無垢のままでも使用しても、溶出金属イオンの少ないオーステナイト系ステンレス鋼、そのステンレス鋼からなる固体高分子型燃料電池セパレータおよびそのセパレータを用いた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、以下の通りである。

【0024】(1)重量%で、C:0.015~0.2%、Si:0.01~1.5%、Mn:0.01~2.5%、P:0.035%以下、S:0.01%以下、Cr:17~30%、Ni:7~50%、Cu:0~3%、N:0~0.3%、Mo:0~7%、Al:0~0.2%を含有し、かつCr+3Moが17~50%であって、残部Feおよび不可避不純物からなり、Cr系炭化物として析出しているC量および鋼中の全C量が、下記式を満足している接触電気抵抗の小さい通電電気部品用オーステナイト系ステンレス鋼。

【0025】(Cr系炭化物として析出しているC重量%) $\times 100 / (\text{鋼中全C重量}\% - 0.012\%) \geq 85$

(2)固体高分子電解質膜を中央にして燃料電極膜と酸化剤電極膜を重ね合わせた単位電池を複数個、単位電池間にセパレータを介在させて積層した積層体に、燃料ガスと酸化剤ガスを供給して直流電力を発生させる固体高分子型燃料電池において、セパレータが上記(1)記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなる固体高分子型燃料電池。

【0026】なお、セパレータとは前述した4つの機能を有するものである。すなわち、a)燃料極側で、燃料ガスを面内均一に供給する“流路”としての機能、b)カ

ソード側で生成した水を、燃料電池より反応後の空気、酸素といったキャリアガスとともに効率的に系外に排出させる“流路”としての機能、c) 長時間にわたって電極として低電気抵抗、良電導性を維持する単セル間の電氣的“コネクタ”としての機能、およびd) 隣り合うセルで一方のセルのアノード室と隣接するセルのカソード室との“隔壁”としての機能を有するものである。これらの機能を複数枚のプレートで機能分担させる構造にする場合もある。本発明でいうセパレータとは、少なくとも上記C)の機能を有するプレートをセパレータと言う。

【0027】また、Cr系炭化物とは、 $C_{27}C_6$ に代表されるCrを含む炭化物をいう。炭化物中にFe、MoなどのCrと並んでCとの化学的親和力の強い元素を微量含有している場合もある。

【0028】本発明者らは、接触電気抵抗の小さい通電電気部品用のオーステナイト系ステンレス鋼、特に固体電解質型燃料電池セパレータ環境において、鋼表面から溶出する金属イオンができるだけ少なく、長時間にわたってセパレータとして使用しても、電極用黒鉛との接触電気抵抗が大きくならないステンレス鋼の開発を目指して種々の試験を実施した。その結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

【0029】a) セパレータ環境で、オーステナイト系ステンレス鋼は比較的良好な耐食性を発揮するが、一般のオーステナイト系ステンレス鋼では金属溶出が起る。

【0030】b) 金属溶出が起ると、腐食生成物(Feを主体とする水酸化物)が生成し、接触電気抵抗の増大をもたらす、かつ担持触媒性能に著しい悪影響を及ぼす。起電力に代表される電池性能が短時間で劣化し、水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜のプロトン伝導性が劣化する。

c) 表面に形成される不動態皮膜の電気抵抗はステンレス鋼固有のものであり、電池性能を確保するのに十分小さい不動態皮膜電気抵抗を安定して維持させることは容易でない。

【0031】d) 一方で、電池本体内環境におけるセパレータとしての耐食性を確保するためには、不動態皮膜は必要不可欠である。

【0032】e) 耐食性確保のために不動態被膜を強固にしても、被膜厚が厚くなると接触電気抵抗が増大し、電池効率が著しく低下する。

【0033】f) ステンレス鋼表面のCr系炭化物が、電気伝導性に優れた接触点として作用しており、ステンレス鋼をセパレータとして用いた際に問題となる接触電気抵抗は、接触単位面積当りの接触点数と面積、表面に形成される不動態皮膜の電気抵抗に依存している。

【0034】g) 鋼中にCr系主体の炭化物が析出したステンレス鋼は、鋼表面の不動態皮膜の如何によらず、接触電気抵抗を継続的に低く維持することができる。た

だし、Cr含有炭化物として析出しているC量および鋼中の全C量が下記式を満足していなければならない。

【0035】(Cr系炭化物として析出しているC重量%) $\times 100 / (\text{鋼中全C重量}\% - 0.012\%) \geq 85$

h) 不動態被膜を強固にして、セパレータ環境で金属の溶出を抑制するためには、CrとMoの含有量は(Cr + 3Mo)が17~50%の範囲内になるようにする必要がある。

【0036】j) 積極的にMoを添加することで、耐食性が確保されるが、Moは溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響は比較的軽微である特徴を有する。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼の化学組成を規定した理由を詳しく説明する。なお、下記の%表示は重量%を示す。

【0038】C: Cは、本発明においてもっとも重要な元素である。Cr系主体の炭化物として分散析出することで、不動態皮膜で覆われるステンレス鋼表面の接触電気抵抗を下げる効果がある。

【0039】一般に、ステンレス鋼におけるクロム系炭化物の析出は、“鋭敏化”として知られる耐食性低下の主原因となり少ないほどよいとされている。しかし、本発明ではクロム系炭化物を積極的に析出させて利用するものである。

【0040】ステンレス鋼表面には、数十程度の極々薄い不動態皮膜が生成しており優れた耐食性を示すが、母材に比べて電気伝導性が劣り、接触電気抵抗を高める。不動態皮膜を薄くすることで、電気抵抗を小さくすることも可能ではあるが、特に固体高分子型燃料電池内部では、安定して不動態皮膜を薄い状態で維持することは容易ではない。

【0041】電気伝導性に優れたCr系炭化物が不動態皮膜に覆われることなく表面に直接露出することが、ステンレス鋼表面の電気伝導性を長時間にわたって低く安定させるのに極めて有効である。すなわち、Cr系炭化物は耐食的に安定で、かつ表面に不動態皮膜を形成しないため、たとえ固体高分子型燃料電池内部で表面の不動態皮膜が厚くなったとしても、鋼表面に露出しているCr系炭化物を介して良電導性が確保されることとなり、鋼表面の接触電気抵抗が高くなるのを抑制することができる。言いかえるならば、不動態皮膜に覆われることなく露出している微細なクロム系炭化物が『電気の通り道(迂回路)』として機能することで、接触電気抵抗を低く維持することができる。

【0042】一般に、オーステナイト系ステンレス鋼にCを多量に含有させると、強度および硬度が高くなり、延性も低下する。また熱間加工性の低下も大きくなる。固体高分子型燃料電池用セパレータ材としての成形性を確保するためにも、鋼中のCを炭化物として析出させ

て、固溶C量を下げる必要がある。炭化物として、Cを析出させることで、鋼の成形性が改善される。すなわち、成形性確保の点からも、鋼中のCを炭化物として析出させることが必要である。さらに、炭化物を熱処理で凝集粗大化させることも、加工性を一層改善させるのに有効である。長時間保持することで、炭化物は凝集、粗大化する。

【0043】本発明鋼では、積極的に炭化物を析出させるためにCを0.015%以上、0.2%以下の量で含有させる。0.2%を超えて含有させると、固体高分子型燃料電池セパレータ用としての成形性を確保することができなくなる。

【0044】(Cr系炭化物として析出しているC重量%) $\times 100 / (\text{鋼中全C重量}\% - 0.012\%) \geq 85$

：不働態被膜を表面に有するオーステナイト系ステンレス鋼をセパレータとして用いた場合、電極との接触電気抵抗を小さくするためには、Cr系炭化物として析出しているC重量と鋼中全C重量を下記式を満足するように調整する必要がある。

【0045】(Cr系炭化物として析出しているC重量%) $\times 100 / (\text{鋼中全C重量}\% - 0.012\%) \geq 85$ 以下、この(Cr系炭化物として析出しているC重量%) $\times 100 / (\text{鋼中全C重量}\% - 0.012\%)$ をI値という。

【0046】I値が85未満では、鋼表面にCr系炭化物が析出している効果がなく、通常のオーステナイト系ステンレス鋼の接触電気抵抗と同程度になる。

【0047】I値を85以上にするには、最終の熱処理として500～950℃の温度域に保持する熱処理を施せばよい。950℃を超える温度域では、Cr系炭化物は熱的に不安定となり再固溶する。一方、500℃以下では鋼中C、Crの拡散速度が遅く、量産での析出処理時間が長くなり工業的な観点より好ましくない。Cr系炭化物析出に好適な処理温度域は600℃以上、900℃以下である。

【0048】Cr系炭化物は鋼中に微細に分散析出するが、析出しやすい結晶粒界に優先析出する傾向がある。接触電気抵抗を低くする上で、クロム系炭化物が粒界、粒内いずれに析出するかはさほどの影響はないが、均一に分散させるとの観点より考えると、粒内にも分散析出していることが望ましい。

【0049】粒内に分散させるためには、一旦、Cr系炭化物を析出させた状態で、Cr系炭化物が再固溶しない温度域および時間内に熱間圧延あるいは冷間圧延で加工歪を付与した後、再度500℃以上、950℃以下のCr系炭化物析出温度域に保持すればよい。再固溶した鋼中Cが、粒界あるいは粒内に固溶せず残留している炭化物を核として再度析出し、新粒界が形成されることで粒内にも炭化物が析出することとなる。

【0050】周知のように、Cr系炭化物析出処理では、鋭敏化により母材耐食性を低下させる可能性があ

る。鋭敏化とは、Cr系炭化物が析出することでその周囲にCr欠乏層が生成することで起こる耐食性の低下である。Cr系炭化物析出処理で500℃以上、950℃以下の温度域に長時間保持し、緩冷却することで鋭敏化を回避、あるいは鋭敏化度を小さくすることができる。一般的に、冷却速度は遅いほど望ましい。ただし、鋭敏化抑制の熱処理時間は、鋼中のC量および材料の履歴により異なる現象がある。すなわち、鋭敏化抑制の熱処理は、炭化物析出処理の熱処理前での炭化物での析出状況、残留加工歪量および保持温度などにより一概に規定することは困難である。一例としては、830℃ \times 6時間炉冷などがある。析出熱処理をおこなった直後に冷却することなく継続して処理をおこなってもよい。また、いったん冷却した後、再度500℃以上、950℃以下の温度域に加熱保持し、緩冷却してもよい。

【0051】次に、(Cr系炭化物として析出しているC重量%)値の定量は、例えば試験材を、AA液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残りメタノール)を用いる非水溶媒溶液中での定電流電解をおこない、地金を溶解して得られた“抽出残渣”中のCrの定量分析結果から、CrがすべてCr₂₃C₆であるとして等量計算によりおこなうことができる。

【0052】また、(鋼中全C重量%)の定量については、赤外線吸収法を用いて定量することができる。すなわち、試験片を酸素気流中で加熱、溶解して、鋼中の炭素を十分に加熱して二酸化炭素とし、これを酸素と共に赤外線吸収セルに送り、二酸化炭素による赤外線吸収量で定量分析する。この方法は、現在では最も一般的な鋼中C定量法である。

【0053】Si：Siは、0.01～1.5%の範囲内で含有させる。Siは、量産鋼においてはAlと同様に有効な脱酸元素である。0.01%未満では脱酸が不十分となり、一方1.5%を超えると成形性が低下するので、Si含有量は0.01～1.5%とした。

【0054】Mn：Mn含有量は、0.01～2.5%の範囲内であることが必要である。通常、Mnは、鋼中のSをMn系の硫化物として固定する作用があり、熱間加工性を改善する効果がある。また脱酸元素あるいはNiバランス調整元素でもある。これらの効果を得るには、0.01%以上が必要である。一方、2.5%を超えると製造時の表面スケール生成量が多くなり鋼板表面性状が悪くなるため上限は2.5%とした。

【0055】P：鋼中のPは、0.035%以下であることが必要である。本発明においては、Sと同様に最も有害な不純物である。低ければ低い程望ましい。

【0056】S：鋼中のS量は、0.01%以下であることが必要である。本発明において、Pと同様に最も有害な不純物である。低ければ、低いほど望ましい。鋼中共存元素およびS含有量に応じて、Mn系硫化物、Cr

系硫化物、Fe系硫化物、あるいはこれらの複合硫化物および酸化物との複合非金属介在物としてほとんどは析出している。しかしながら、セパレータ環境においては、いずれの組成の非金属介在物も、程度の差はあるものの腐食の起点として作用し、不働態被膜の維持、腐食溶出抑制に有害である。通常の量産鋼の鋼中S量は、0.005%超え0.008%前後であるが、上記の有害な影響を防止するためには0.004%以下に低減することが望ましい。より望ましくは0.002%以下であり、最も望ましいのは、0.001%未満であり、低ければ低い程よい。工業的量産レベルで0.001%未満とすることは、現状の精錬技術で十分可能である。

【0057】Cr:Crは、母材の耐食性を確保する上で極めて重要な基本合金元素である。含有量は高いほど高耐食となる。30%を超えると、熱間で割れが発生しやすくなり量産規模での生産が難しくなる。また、17%未満では、その他の元素を変化させてもセパレータとして必要な耐食性の確保が困難となる。

【0058】Ni:Niは、本発明鋼を金属組織学的にオーステナイト系とするために重要な元素である。オーステナイト系とすることで、熱間加工性、耐食性、成形性が確保される。7%未満ではオーステナイト組織とすることが困難となり、一方、50%を超えるとコスト的に極めて高価なものとなる。したがって、下限を7%、上限を50%とした。

【0059】Cu:Cuは、鋼表面を不働態化する作用があり、必要に応じて3%以下で含有させる。含有させる場合、0.01%以上が好ましく、一方3%を超えて含有させると、熱間での加工性が劣化して量産が難しくなる。

【0060】N:Nは、オーステナイト形成元素で、必要により0.3%以下で含有させる。0.3%を超えると常温での薄板成形性が劣化するため、上限は0.3%とした。

【0061】Mo:Moは、必要に応じ含有させる。Crに比べて少量で耐食性を改善する効果がある。しか

し、7%を超えて含有させると、シグマ相等の金属間化合物の析出回避が困難であり、鋼の脆化の問題から生産が困難となるので上限を7%とした。

【0062】また、Moの特徴として、たとえMoが溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響は比較的軽微である特徴がある。水素イオン（プロトン）交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜の陽イオン伝導度に対する影響も小さいことが挙げられる。

【0063】(Cr+3Mo):セパレータ用ステンレス鋼としては、固体高分子型燃料電池の作動温度である70℃から高々100℃の環境において不働態化の状態にあり、かつ、継時的にも接触電気抵抗値が低いことが必要である。不働態皮膜厚さ増加と腐食生成物生成を実用的な範囲で抑制する必要がある。そのための必要条件として、少なくとも、CrおよびMoの含有量は、腐食指数である(Cr+3Mo)が17~50%の範囲内にあることが必要である。

【0064】その他不純物として、少量のB、V、REM(希土類元素)などを含有することは、本発明において大きな影響はない。

【0065】なお、上記のように本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、固体高分子型燃料電池のセパレータ用として好適であるが、通電する電気部品で小さい接触電気抵抗が要求されるような部品に用いることができる。例えば、電線と、電線または電気機械器具とを接続するためのコネクター等の電気部品である。

【0066】

【実施例】以下、実施例により本発明の効果について説明する。

【0067】表1に示した21種の化学組成のオーステナイト系ステンレス鋼を高周波誘導加熱方式の150kg真空溶解炉で溶解した。溶解原料としては、市販の溶解原料を使用し、鋼中の不純物量を調整した。

【0068】

【表1】

表1

(重量%, 残部Fe)

鋼 番	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Al	Cr+3Mo	備考
1	0.028	0.56	1.02	0.028	0.0078	0.25	12.1	17.8	2.01	0.025	0.01	23.83	本 発 明 例
2	0.065	0.52	1.02	0.018	0.0007	0.08	8.3	18.1	-	0.018	0.01	18.1	
3	0.086	0.15	0.56	0.011	0.0082	0.01	12.6	17.2	2.08	0.037	0.08	23.44	
4	0.083	0.53	0.08	0.011	0.0006	0.01	8.1	18.1	-	0.035	0.01	18.1	
5	0.082	0.51	1.02	0.013	0.0008	0.08	8.2	17.9	-	0.036	0.01	17.9	
6	0.082	0.81	1.51	0.010	0.0008	0.01	8.1	18.2	-	0.035	0.01	18.2	
7	0.081	1.21	2.08	0.011	0.0008	0.05	12.1	17.3	2.02	0.046	0.01	23.36	
8	0.080	1.42	0.98	0.012	0.0007	2.51	10.1	18.9	2.10	0.061	0.01	25.2	
9	0.042	0.25	0.12	0.031	0.0076	0.06	18.1	20.1	6.21	0.255	0.01	38.73	
10	0.121	0.12	0.18	0.028	0.0081	0.01	25.3	20.1	4.51	0.005	0.01	33.63	
11	0.152	0.52	0.23	0.009	0.0088	0.12	48.9	25.3	6.32	0.006	0.01	44.28	
12	0.189	0.51	1.10	0.004	0.0012	0.28	8.1	18.1	-	0.002	0.12	18.1	
13	0.008*	0.48	1.08	0.027	0.007	0.010	12.1	17.7	2.03	0.006	0.01	23.79	比 較 例
14	0.009*	0.28	0.09	0.029	0.0113*	0.010	8.22	18.2	-	0.008	0.01	18.2	
15	0.013*	0.26	0.45	0.028	0.005	0.009	12.2	17.2	2.03	0.36*	0.01	23.29	
16	0.082	0.46	0.37	0.037*	0.008	0.010	8.21	18.1	-	0.015	0.09	18.1	
17	0.080	0.30	0.45	0.028	0.0125*	0.25	8.12	18.3	-	0.017	0.01	18.3	
18	0.078	0.35	0.08	0.028	0.0058	3.50*	20.0	25.2	-	0.005	0.01	25.2	
19	0.107	0.05	0.22	0.025	0.0068	0.12	6.8*	25.2	3.03	0.003	0.11	34.29	
20	0.101	0.08	2.61*	0.038*	0.0011	0.11	25.8	20.2	4.42	0.038*	0.02	33.46	
21	0.25*	3.10*	0.12	0.020	0.0013	0.08	12.12	17.5	2.01	0.031*	0.03	23.53	
													二相組織* 熱延不可耳割れ大 熱延不可耳割れ大

* 本発明で規定する範囲外を示す

【0069】造塊した横断面が丸形のインゴットは、大気中で1280℃に3時間加熱した後、プレス方式鍛造機で熱間鍛造し、各インゴットを下記2種の寸法の試験用スラブに仕上げた。

【0070】

①厚さ30mm、幅100mm、長さ120mm

②厚さ70mm、幅380mm、長さ550mm

①のスラブは、熱間圧延して厚さ6mmの熱延鋼板とし、次いで実生産での熱延終了直後の温度履歴を模擬した断熱材巻き付け条件で徐冷した。次いで、この熱延鋼板に、大気雰囲気800℃に恒温保持された加熱炉中で16時間保持した後、48時間をかけて炉冷する焼鈍を施し供試材（以下、素材Aと記す）とした。

【0071】上記②のスラブは、機械加工でスラブ表面を切削加工して、表面の酸化スケールを除去し、厚さ62mmのスラブに仕上げた。このスラブを大気中で1200℃に加熱し、熱間圧延して厚さ4mmに仕上げた後、①と同様、実生産での熱延終了直後の温度履歴を模擬した断熱材巻き付け条件で徐冷した。次いで、この熱延鋼板に、大気雰囲気800℃に恒温保持された加熱炉中で16時間保持した後、48時間をかけて炉冷する焼鈍を施した。次いで、酸洗した後冷間圧延機を用いて圧下率80%の冷間圧延をおこない厚さ0.3mm（±0.02）の冷延鋼板（以下、素材Bと記す）とした。

【0072】上記の熱延鋼板の素材Aおよび冷延鋼板の素材Bから、①接触電気抵抗測定試験片、②固体高分子型燃料電池用セルにセパレータ、および③粒界腐食試験片を作製した。これらの各試験片に、表2および表3の最終熱処理欄に示す条件でCr炭化物析出処理を施し、各試験に供した。試験片および試験条件は以下に示す通りとした。なお、素材Bから作製したセパレータは、セパレータの形状に冷間成形する前にCr炭化物析出処理

を施した。

【0073】①接触電気抵抗測定試験

試験片の寸法：厚さ：3mmまたは0.3mm、幅：40mm、長さ：40mm

接触電気抵抗は、電極として厚さ0.6mmの市販のグラシーカーボン板を用い、そのカーボン板に、接触面積1cm²として上記試験片を接触させた。接触電気抵抗の測定は、4端子法とした。なお、評価用試験片表面は、評価直前に湿式600番エメリー研磨し、表面を洗浄後評価に供試した。負荷荷重は12kg/cm²とした。負荷荷重により接触電気抵抗は変化するが、12kg/cm²ではほぼ一定値が得られる。

【0074】②固体高分子型燃料電池セルにセパレータを装填した状態での特性評価

固体高分子型燃料電池セル装填による性能評価は、厚さ0.3mmの素材Bを用いておこなった。コルゲート形状の詳細は下記の通りである。

【0075】a) セパレータ形状：

素材A

厚さ5mm、縦80mm、横80mm

ガス流路：高さ0.8mm、山と山との間隔1.2mm（機械加工）

素材B

厚さ0.3mm、縦80mm、横80mm

ガス流路：高さ0.8mm、山と山との間隔1.2mm（コルゲート加工）

b) セパレータ表面仕上げ：表面をショット加工用SiC砥粒を用いて機械的にショット研磨仕上げし、5% HNO₃ + 3% HF、40℃中で15分間の超音波洗浄を行い、さらに、試験直前に6%水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ噴霧脱脂処理をおこない、流水で簡易水洗後、バッチ型水槽で蒸留水浸漬洗浄を3回行い、さらに蒸留水噴霧洗浄を4分間行って冷風ドライアー乾燥

させた後、各試験に供した。

【0076】固体高分子型単セル電池内部にセパレータとして装填した状態での特性評価は、電池内に燃料ガスを流してから1時間経過後に単セル電池の電圧を測定し、初期の電圧と比較することにより電圧の低下率を調べて行った。なお、低下率は、 $1 - (1 \text{ 時間経過後の電圧} V / \text{初期電圧} v)$ により求めた。

【0077】評価に用いた固体高分子型燃料単セル電池は、米国Electrochem社製市販電池セルFC50を改造して用いた。

【0078】アノード極側燃料用ガスとしては99.999%水素ガスを、カソード極側ガスとしては空気を、電池本体は全体を $78 \pm 2^\circ\text{C}$ に保温すると共に、電池内部の湿度制御を、セル出側の排ガス水分濃度測定をもとに入り側で調整した。電池内部の圧力は、1気圧である。水素ガス、空気の電池への導入ガス圧は

0.04～0.20 barで調整した。セル性能評価は、単セル電圧で $500 (+ - 100) \text{ mA/cm}^2 - 0.62 (+ - 0.03) \text{ V}$ が確認できた状態より継続的に測定をおこなった。

【0079】単セル性能測定用システムとしては、米国スクリプナー社製890シリーズを基本とした燃料電池計測システムを改造して用いた。電池運転状態により、特性に変化があると予想されるが、同一条件で比較評価した。

【0080】③粒界腐食試験片

ストラウス試験にて耐粒界腐食性を調べた。IJS G 0575の規定に従って、硫酸-硫酸銅腐食試験を実施した。

【0081】以上の試験結果を表2および表3に示す。

【0082】

【表2】

表2										
鋼 番	カーボン板との接触電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 静的負荷加重 : 12 kg/cm ² 試験片接触面積 : 1cm ² 試験片表面 : 600番研磨仕上げ	固体高分子型燃料電池セル 装填による評価 1時間経過後の単セル電圧 低下率 1-(経過後電圧V/初期電圧V)	供試材のI値 I値=(Cr系炭化物 として析出しているC 重量%) $\times 100 / ((\text{鋼中全C重量}\%) - 0.012\%)$	耐粒界 腐食性 (ストラウス 試験)	最終熱処理条 **				備考	
					素材 区分	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間	冷却		
1	0.19, 0.20	<0.05	86	割れ無し	A	870	30時間	炉冷	本 発 明 例	
2	0.17, 0.18	<0.05	99	"	A	870	"	"		
3	0.12, 0.13	<0.05	99	"	A	860	48時間	"		
4	0.13, 0.15	<0.05	99	"	A	850	240時間	"		
5	0.15, 0.16	<0.05	99	"	A	910	24時間	"		
6	0.14, 0.15	<0.05	99	"	B	870	3分	"		
7	0.14, 0.15	<0.05	99	"	B	900	20分	"		
8	0.18, 0.13	<0.05	99	"	B	910	24時間	"		
9	0.17, 0.16	<0.05	99	"	B	870	12時間	"		
10	0.13, 0.13	<0.05	87	"	A	870	500時間	"		
11	0.11, 0.14	<0.05	99	"	A	870	500時間	"		
12	0.12, 0.11	<0.05	99	"	A	900	2時間	"		

* 本発明で規定する範囲外を示す。

** AC : 空冷、FC : 炉冷、A : 熱延鋼板 B : 冷延鋼板

【0083】

【表3】

表3

鋼番.	カーボン板との接触電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) 静的負荷加重 : 12 kg/cm ² 試験片接触面積 : 1cm ² 試験片表面 : 600番研磨仕上げ	固体高分子型燃料電池セル 装填による評価 1時間経過後の単セル電圧 低下率 1-(経過後電圧V/初期電圧V)	供試材のI値 I値=(Cr系炭化物 として析出しているC 重量%) $\times 100/((\text{鋼中全C重量})-0.012\%)$	耐粒界 腐食性 (ストラス 試験)	最終熱処理条 々				備考
					素材 区分	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間	冷却	
1	0.76, 0.78	0.6 ~ 0.8	42 *	貫通割れ	A	960	2時間	空冷	比較例
2	0.42, 0.48	0.6 ~ 0.8	75 *	"	A	"	"	"	
3	0.38, 0.35	0.6 ~ 0.8	83 *	"	A	860	"	"	
3	0.42, 0.44	> 0.8	76 *	"	B	"	1時間	"	
3	0.42, 0.42	> 0.8	68 *	"	B	800	"	"	
3	0.48, 0.43	> 0.8	63 *	"	A	"	20分	"	
4	0.48, 0.48	0.6 ~ 0.8	81 *	"	A	960	6時間	"	
5	0.45, 0.46	0.6 ~ 0.8	80 *	"	A	"	"	"	
6	0.43, 0.41	0.6 ~ 0.8	78 *	"	B	980	"	"	
7	0.48, 0.47	0.6 ~ 0.8	69 *	"	B	"	3分	"	
8	0.44, 0.43	> 0.8	58 *	"	B	"	"	"	
9	0.66, 0.69	0.6 ~ 0.8	43 *	"	B	"	"	"	
10	0.84, 0.83	> 0.8	82 *	"	A	"	24時間	"	
11	0.72, 0.68	> 0.8	84 *	"	A	"	"	"	
12	0.48, 0.51	> 0.8	83 *	"	A	380	"	"	
13*	0.52, 0.48	< 0.3	0 *	割れ発生	A	920	1分	"	
14*	0.88, 0.89	< 0.3	0 *	割れ無し	A	830	24時間	"	
15*	0.92, 0.96	0.6 ~ 0.8	76 *	"	A	"	"	"	
16*	0.43, 0.46	> 0.8	81 *	"	A	"	"	"	
17*	0.44, 0.42	> 0.8	30 *	"	A	"	"	"	
18*	0.43, 0.42	> 0.8	79 *	割れ発生	A	"	"	"	
19*	0.87, 0.84	> 0.8	81 *	分断割れ	A	"	"	"	
20*	0.83, 0.87	> 0.8	82 *	割れ発生	A	"	"	"	
21*	0.43, 0.41	> 0.8	82 *	"	A	"	"	"	

* 本発明で規定する範囲外を示す。

** AC: 空冷、A: 熱延鋼板 B: 冷延鋼板

【0084】各熱処理を施してCr炭化物を析出させ接触電気抵抗測定試験片の一部から分析試験片を切り出し、下記の方法でCr含有炭化物として析出しているC量および鋼中全C量を求めた。その分析結果から求めたI値を表2および表3に示す。

【0085】(Cr含有炭化物として析出しているC重量%)値の定量は、試験材を、AA液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残りメタノール)を用いる非水溶媒溶液中での定電流電解を行うことで得られる“抽出残渣”中Cr定量分析結果に基づいて求めた。すなわち、AA非水溶媒溶液中にて、20mA/cm²の電流密度にて約3時間の定電流電解をおこなうことで約0.4g相当を溶解し、電解後すみやかに電解試験片を超音波洗浄した際に用いたAA非水溶媒液と電解に用いたAA非水溶媒溶液をフィルター径0.2 μm のCoster Scientific Corporation社製“商品名Nuclepore”で濾し取り、フィルター上の残渣を硫酸(特級りん酸:特級硫酸:蒸留水=1:1:1)中で溶解し、これを島津製作所製誘導結合プラズマ発光分光分析装置“商品名ICPV-1014”にて金属成分を分析し、Cr濃度を定量した。CrがすべてCr₂₃C₆であるとして等量計算にてC量を定量した。

【0086】また、(鋼中全C重量%)の定量については、一般に用いられている赤外線吸収法にて定量した。

【0087】熱延条件、熱延後の冷却条件、Cr炭化物析出のための熱処理条件によって化学組成が同じ鋼板であっても炭化物の析出状態が異なり、クロム欠乏層形成度により耐食性、接触電気抵抗値および固体高分子型燃料電池内部での性能に差異がある。

【0088】本発明例では、全て接触電気抵抗が0.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下と低いが、比較例では0.41~0.96 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ と極めて高い。鋼中C量が0.01%未満と低い鋼番13、14および15は、炭化物析出量が少ないため接触抵抗値が特に大きい。

【0089】I値は、高い程鋼中CはCr系の炭化物として析出している割合が高いが、85未満では、カーボン板との接触電気抵抗、固体高分子型燃料電池セルでの性能ともに十分でない。この傾向は、鋼中C量が低い程I値の影響を大きく受け、低い場合には性能が劣っている。

【0090】固体高分子型燃料電池セルにセパレータを装填した状態での特性は、本発明例では電圧低下率は全て0.05未満であるのに対し、本発明で規定した化学組成を外れた比較例では、電圧低下率が0.2~>0.8と極めて大きかった。

【0091】表3中、鋼番20、21は、熱間圧延に際して耳割れと称している端面からの割れが発生した。熱間での耳割れ対策としては、鋼中のS量を低く押さえることが有効であることが知られているが、鋼番20、21ともに鋼中S量は0.001%程度であり、工業的には極めて低いレベルである。したがって、鋼中PあるいはSi量が高いことが熱間での割れに起因している。

【0092】鋼番19は、フェライトとオーステナイト両組織からなる二相ステンレス鋼である。二相ステンレス組織では、耐食性は比較的良好であるが、常温での加工性に方向性が強く、薄板での成形性が要求されるセパレータへの加工は難しい。また、表3に示した830 $^{\circ}\text{C}$ で24時間保持後空冷の熱処理をおこなった鋼は、耐食

性は確保されたものの σ 相析出による脆化が顕著であった。硬度も高く、切断、切削加工は極めて困難であった。

【0093】

【発明の効果】本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、接触電気抵抗が小さく、特に固体高分子型燃料電池のセパレータ用として、極めて優れた電気特性を発揮する。また、このセパレータを用いた固体高分子型燃料電池は安価で電気特性に優れている。

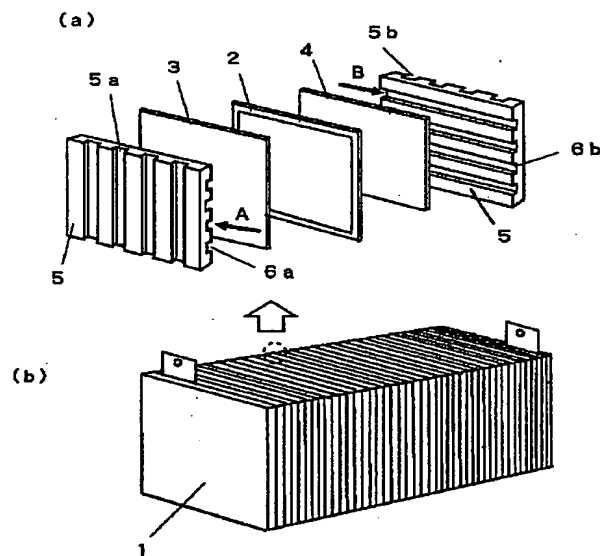
【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 固体分子電解質膜
- 3 燃料電極膜
- 4 酸化剤電極膜
- 5 a、5 b セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 土井 教史
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC05 EE08 HH05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.